UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le titre de Docteur de l'Université de Nancy,

Mention Sciences

PAR

M. ELIAS BIELOUSS

1re THÈSE. — Action des organomagnésiens sur la Méthyléthylacroléine.

2e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 25 Juillet 1911 devant la Commission d'examen.

Président : *M. GRIGNARD.*

Examinateurs : *MM. GUYOT, WAHL*

NANCY

IMPRIMERIE P. PIERRON, RUE DU FOUR, 1

1911

UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le titre de Docteur de l'Université de Nancy,

Mention Sciences

PAR

M. ELIAS BIELOUSS

1re THÈSE. — Action des organomagnésiens sur la Méthyléthylacroléine.

2e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 25 Juillet 1911 devant la Commission d'examen.

ACAD. LORRAINE BIBL.

Président : *M. GRIGNARD.*

Examinateurs : *MM. GUYOT. WAHL*

NANCY

IMPRIMERIE P. PIERRON, RUE DU FOUR, 1

1911

UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. FLOQUET, ✲, I ❦.

Assesseur

M. PETIT, ✲ I ❦, ⛭.

Doyen honoraire

M. GRANDEAU, C ✲, I ❦, C ⛭.

Professeurs honoraires

MM. GRANDEAU, C✲, I ❦, C⛭ ; FRIANT, ✲, I ❦ ; HALLER, O ✲, I ❦ ; BLONDLOT, O ✲, I ❦ ; CARTAN, ✲, I ❦ ; BLAISE, I ❦.

Chargé de cours honoraire

M. MILLOT, I ❦.

Professeurs

MM.	LE MONNIER, ✲, I ❦, ⛭.	*Botanique.*
	FLOQUET, ✲, I ❦.	*Analyse.*
	THOULET, ✲, I ❦.	*Géologie et Minéralogie.*
	MOLK, ✲, I ❦	*Mécanique rationelle.*
	CUÉNOT, I ❦	*Zoologie.*
	GUNTZ, ✲, I ❦	*Chimie minérale.*
	VOGT, I ❦.	*Mathématiques appliquées.*
	PETIT, ✲, I ❦, ⛭	*Chimie agricole.*
	MULLER, I ❦.	*Chimie physique et électrochimie.*
	NICKLÈS, ✲, I ❦	*Géologie.*
	MINGUIN, I ❦, ⛭	*Chimie.*
	GUTTON, I ❦	*Physique.*
	ROTHÉ, I ❦	*Physique.*
	GRIGNARD, I ❦.	*Chimie organique.*
	GUYOT, I ❦.	*Chimie appliquée à la teinture et a l'impression.*
	WAHL, A ❦.	*Chimie industrielle.*
	HUSSON, A ❦	*Calcul différentiel et intégral.*

Professeurs adjoints

MM.	GAIN, I ❦.	*Botanique.*
	BOUIN, I ❦, ⛭	*Zoologie appliquée.*

Maîtres de conférences

MM.	MAUDUIT, I ❦	*Electrotechnique.*
	REBOUL, A ❦.	*Physique.*

Directeurs de Laboratoire

MM.	HAHN, A ❦.	*Laboratoire de Mécanique appliquée.*
	WENCELIUS..	*Laboratoire d'analyses industrielles.*

Chargé d'un cours complémentaire

M.	MARSAL, I ❦.	*Météorologie.*

Secrétaire

M. ROVEL, I ❦.

A MES CHERS PARENTS

Témoignage de reconnaissance et d'affection.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547223_0026

A MON HONORÉ MAITRE

Monsieur V. Grignard

Professeur a la Faculté des Sciences de Nancy

Respectueux hommage.

PREMIÈRE THÈSE

Action des organomagnésiens sur la méthyléthylacroléine

INTRODUCTION

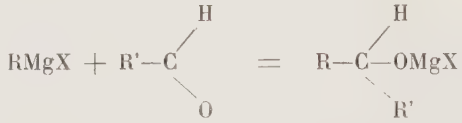
La préparation des alcools secondaires se fait actuellement au moyen de deux grands groupes de méthodes. Le premier groupe comprend la réduction des cétones et la saponification des combinaisons halogénées secondaires. Ce sont les procédés les plus anciennement connus mais applicables seulement dans un nombre de cas très limité. Le deuxième groupe repose sur l'emploi des dérivés organométalliques. Pendant longtemps la méthode de Wagner (1) fut la plus pratique pour l'obtention des alcools secondaires. Elle consiste à faire réagir les dérivés organozinciques symétriques sur les aldéhydes saturés ou incomplets. Ce procédé est très général, applicable à tous les aldéhydes, mais malheureusement, tous les organozinciques ne donnent pas de bons résultats ; en effet, dès qu'on atteint les termes en C_3, des réactions parasitaires prennent naissance et font tomber les rendements. La méthode de Wagner a pu être heureusement simplifiée dans le cas particulier où l'éther halogéné initial est l'iodure d'allyle. On peut dans ce cas éviter la préparation préalable du composé organozincique si sensible à l'air et si éminemment inflammable. Il suffit de mettre en présence l'aldéhyde, l'iodure d'allyle et le zinc finement granulé.

Ce perfectionnement a été réalisé par Saytzeff pour les cétones et l'éther formique et à peu près simultanément par Wagner puis par Fournier (2) pour les aldéhydes.

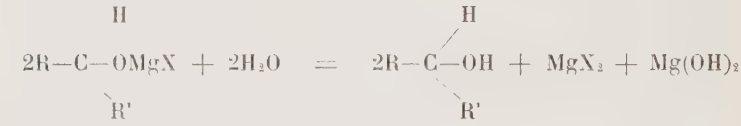
---

(1) *Lieb. Ann.* t. 181, p. 261.
(2) *Bl.* [3] 15 p. 402.

La découverte des combinaisons organomagnésiennes mixtes par M. Grignard (1), en 1900, a rendu plus généralement accessible la préparation des alcools secondaires. En effet, elles permettent une plus grande généralité vu leur nombre presque illimité. Ces composés ou réactifs de Grignard, comme on les appelle par abréviation, jouent actuellement un rôle très important dans la synthèse chimique ; ils agissent sur les aldéhydes, comme on le sait, d'après le schéma suivant :



et ces combinaisons se décomposent sous l'action de l'eau en vertu de la formule :



On obtient ainsi un alcool secondaire, un halogénure de magnésium et de la magnésie.

Si l'on a pour objet la préparation d'alcools secondaires incomplets, on peut faire réagir les composés de Grignard sur les aldéhydes non saturés. On préparait généralement ces derniers par la méthode de Lieben et Zeisel, en condensant les aldéhydes entre eux et en déshydratant ensuite, s'il y avait lieu, les aldols formés. Malheureusement, dans ce procédé, l'agent de condensation et de déshydratation exerçait une action résinifiante sur les produits formés, très sensibles aux réactifs. M. Grignard, en collaboration avec ses élèves MM. Reif (2) et Abelmann (3), parvint à éviter cet inconvénient, par l'application d'une élégante méthode qui

(1) *C. R.* t. 130, p. 1.322, 1900.
(2) *Bl.* p. 114, 1907.
(3) *Bl.* p. 638, 1910.

sera décrite d'une façon plus détaillée dans la partie expérimentale de ce travail. Le principe en est le suivant : Les aldéhydes incomplets, formés par condensation et déshydratation au moyen d'un agent approprié, sont soustraits immédiatement à l'action résinifiante du catalyseur par l'emploi d'un solvant non miscible avec lui. En permettant de préparer facilement et rapidement un certain nombre d'aldéhydes incomplets, cette méthode rendit en même temps plus accessible l'obtention des alcools secondaires éthyléniques.

Ainsi M. Reif (1), par action des composés de Grignard sur l'aldéhyde crotonique, d'une part, et M. Abelmann (2), en faisant réagir les mêmes combinaisons sur l'aldéhyde tiglique, d'autre part, préparèrent deux nouvelles séries d'alcools incomplets ; et dans le travail que j'ai l'honneur de présenter, j'ai obtenu de la même manière, un certain nombre d'alcools éthyléniques au moyen de la méthyléthylacroléine.

Les laborieuses recherches entreprises de toutes parts au cours de ces dernières années sur la réduction catalytique des combinaisons non saturées m'ont permis également de préparer plusieurs alcools secondaires saturés à structure ramifiée, par l'hydrogénation des alcools incomplets précédents.

Il n'est pas inutile de jeter un coup d'œil sur les principales méthodes actuellement en usage avant d'aborder celle choisie pour effectuer mes hydrogénations.

En 1906, Fokin (3) reconnut que les réductions qui avaient lieu en présence de métaux comme : 1° les réductions électrolytiques dans lesquelles on employait le Palladium, le Platine, le Nickel, le Cobalt comme électrodes ; 2° les réductions de Sabatier et Senderens qui utilisaient les oxydes métalliques tels que ceux de Nickel et de Cobalt réduits par l'hydrogène et susceptibles d'occlure ce gaz, pouvaient être ramenées à la même cause, à savoir, l'activité particulière

(1) Thèse de doctorat. Lyon 1907.
(2) Thèse de doctorat. Lyon 1910.
(3) *Chem. Zeit.* II, p. 759, 1906.

de l'hydrogène occlus. Cette activité peut être expliquée par l'hypothèse émise par Van t'Hoff que l'hydrogène qui s'échappe des hydrures métalliques transitoirement formés se trouve à l'état atomique et non sous forme de molécules. Il convenait donc d'augmenter la surface de contact du métal et du gaz, par suite de réduire en poudre aussi fine et aussi poreuse que possible le métal employé pour exalter de ce fait la propriété hydrogénante du catalyseur. On arrive par des procédés que nous décrirons plus tard à transformer suivant ce principe le platine en noir de platine qui jouit des propriétés hydrogénantes à un haut degré. Ainsi S. Fokin (1) parvint à réduire au moyen de cet agent l'acide oléique en acide stéarique, R. Willstætter (2) appliqua cette méthode à la réduction du phytol et du géraniol. Dans ces dernières années Fournier (3) employa le noir de platine pour la réduction d'aldéhydes incomplets et, tout récemment, G. Vavon (4) nous a fait connaître les résultats qu'il a obtenus dans l'hydrogénation de l'essence de térébenthine. C'est ce procédé particulièrement doux qui me permit de préparer les alcools saturés décrits dans le cours de ce travail. Je n'ai pu utiliser la méthode Sabatier-Senderens, employée le plus couramment, car la température de 200 à 300° que cette méthode nécessite aurait exercé une action déshydratante et polymérisante sur mes alcools incomplets, très sensibles à la chaleur, comme nous aurons occasion de le voir en étudiant leurs propriétés.

Pour la clarté de l'exposition, j'ai divisé ce mémoire en six parties. Dans la première nous décrirons le mode de préparation des matières premières : propanal et méthyléthylacroléine. La seconde partie sera consacrée à l'étude des alcools incomplets obtenus par l'action des organomagnésiens sur la méthyléthylacroléine ; la troisième sera réservée aux hydrocarbures diéthyléniques résultant de la déshydratation

(1) *Ch. Z.* II, p. 1.324, 1907.
(2) *Ber.* 41, p. 1.477, 1908.
(3) *Bl.* p. 40, 1910.
(4) *Bl.* p. 256, 1911.

des alcools décrits ; la quatrième partie traitera des alcools saturés obtenus par réduction des alcools incomplets ; la cinquième partie de ce travail sera réservée à l'étude des hydrocarbures provenant de la déshydratation des alcools saturés ; enfin, dans un dernier chapitre, je ferai connaître les résultats particuliers obtenus en faisant réagir le phényl et le naphtylbromure de magnésium sur la méthyléthylacroléine.

Ces recherches ont été effectuées entièrement dans le laboratoire de M. Grignard, à Nancy, et sous sa haute direction. Qu'il me soit permis d'exprimer ici toute ma reconnaissance à mon vénéré maître pour les savants conseils qu'il m'a si volontiers prodigués et l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail.

Je ne veux pas laisser échapper l'occasion d'adresser mes sincères remerciements d'une part à M. Ch. Courtot, préparateur à la Faculté des Sciences, pour l'aide qu'il m'a aimablement apportée dans la partie analytique et dans la rédaction de ce travail et d'autre part à M. J. Varin, Ingénieur-Chimiste, pour l'assistance gracieuse qu'il m'a prêtée lors de la détermination des constantes physiques de mes produits.

PREMIÈRE PARTIE

Préparation des matières premières

Préparation du propanal

J'emploie à cet effet, la méthode préconisée par Beilstein (1). La disposition de l'appareil est la suivante : un ballon rond de 2 litres à 2 litres 1/2 de capacité contenant 200 grammes d'alcool propylique commercial est surmonté d'une part d'une colonne de Vigreux de 30 centimètres de long et d'autre part d'un tube à robinet relié lui-même à un vase de Mariotte contenant la quantité calculée de bichromate de soude et d'acide sulfurique, dissous dans un litre d'eau, nécessaire à l'oxydation de 100 gr. d'alcool. La colonne de Vigreux communique avec un serpentin refroidi par de la glace. A l'extrémité du serpentin se trouve un récipient fortement refroidi. La réaction doit être aussi rapide que possible afin d'éviter une oxydation plus profonde. L'alcool restant dans le ballon est séparé, par distillation au bain de sable, de la masse chromique, agité au carbonate de soude pour éliminer l'acide propionique qui se forme malgré tout, et utilisé immédiatement pour une nouvelle oxydation. Après deux rectifications du produit d'oxydation, on obtient le propanal dans un grand état de pureté, bouillant entre 48 et 50° avec un rendement total de 60 %.

(1) *Beilstein*, t. I, p. 940.

Préparation de la méthyléthylacroléine

$$CH_3—CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=CH—CHO$$

Pour la préparation des aldéhydes incomplets on possède depuis quelques années, comme nous l'avons dit dans notre introduction, une méthode étudiée par M. Grignard et ses élèves (1), donnant à la fois d'excellents rendements et des produits tout à fait purs, préférable, par suite, lorsqu'on peut l'appliquer, à la méthode de Lieben et Zeisel. La technique de la méthode est la suivante : 200 gr. de propanal et 200 gr. d'éther sont versés dans un ballon à fond rond de 3 litres de capacité. Le ballon porte un thermomètre qui plonge au sein du liquide et un tube à entonnoir qu'on peut fermer par un bouchon portant un petit tube effilé. On refroidit à 0° au moyen de glace, puis on verse par portions de 10^{cc}, au moyen du tube à entonnoir, de la potasse à 15 %. A chaque addition, on agite vigoureusement et on ne laisse pas monter la température au-dessus de 12°. Lorsqu'on a ajouté ainsi 80^{cc} de potasse, ce qui demande environ trois quarts d'heure, la condensation du propanal en dipropanal

$$CH_3—CH_2—CHOH—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}—CHO$$

peut être considérée comme terminée. Pour provoquer alors la formation de la méthyléthylacroléine par déshydratation du dipropanal, on ajoute 100^{cc} d'éther, on chauffe à 30°, puis on introduit par faibles fractions environ 45^{cc} de potasse à 100 %. Pendant toute la durée de l'opération la masse doit être agitée vigoureusement et la réaction est terminée lorsque la solution éthérée commence à prendre une teinte jaunâtre. Ce phénomène peut, en effet, être considéré comme le critérium de la fin de la déshydratation et du commencement de la résinification.

---

(1) *Bl.*, p. 114 (1907) et p. 638 (1910).

Après avoir agité la solution éthérée avec H_2SO_4 dilué, puis avec du bicarbonate de soude, on sèche sur sulfate de soude, on chasse l'éther au bain-marie, puis on distille la méthyléthylacroléine d'abord sous pression réduite (80 à 100 m/m), puis sous pression normale. E = 134-136° sous 745 m/m. Avec un peu d'habitude les rendements peuvent être amenés à 75 % de la théorie (1).

J'ai déterminé les constantes physiques de mes deux matières premières.

Pour le dipropanal j'ai trouvé :

$$d_4^{25} = 0{,}9862 \qquad n_D^{25} = 1{,}45017$$

par suite :

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} = 31{,}624 \qquad \text{Calculé } R_m = 31{,}423$$

La méthyléthylacroléine m'a donné :

$$d_4^{25} = 0.8544 \qquad n_D^{25} = 1{,}44647$$

d'où

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} = 30{,}6147 \qquad \text{Calculé } R_m = 29{,}503$$

Cette valeur élevée pour la réfraction moléculaire est d'accord avec les observations faites par Brühl (1) qui a observé une exaltation de cette constante pour les corps à doubles liaisons conjuguées de la forme

C=C—C=O ou C=C—C=C.

(1) Par la méthode de Hoppe, *Mon. f. Ch.*, p. 637 (1888), on obtient seulement un rendement de 45 %.

(1) *Ber.*, p. 900 (1907).

DEUXIÈME PARTIE

Action des composés organomagnésiens sur la méthyléthylacroléine

Le mode opératoire, d'après lequel j'ai préparé les alcools dont il va être question, est celui adopté par M. Grignard.

Un ballon d'un litre de capacité environ est fermé par un bouchon pourvu de deux ouvertures dont l'une porte un entonnoir à robinet et l'autre un tube coudé relié à un puissant réfrigérant ascendant. Il importe que tout l'appareil soit bien sec. On introduit dans le ballon un atome de magnésium en tournure, soit 24 grammes, et d'autre part on fait un mélange à poids égaux d'une molécule d'éther halogéné et d'éther anhydre. On verse 40^{cc} environ de ce mélange dans le ballon. La réaction se déclare immédiatement avec les termes inférieurs ; avec les termes élevés un léger chauffage ou l'addition d'une parcelle d'iode suffit pour amorcer la réaction. Lorsque celle-ci s'accélère, on laisse tomber rapidement 200 à 250^{cc} d'éther anhydre et l'on fait, si l'ébullition est trop vive, des affusions d'eau froide sur le ballon. La réaction, qui prend bientôt une allure régulière, est entretenue en faisant tomber goutte à goutte le reste du mélange d'éther et d'éther halogéné. Lorsque ce dernier est completement introduit, on chauffe au bain-marie pendant une heure environ pour terminer l'opération.

Lorsque la formation du magnésien est terminée, on ajoute peu à peu la quantité théorique de l'aldéhyde, en solution dans un égal volume d'éther anhydre. La réaction est très vive, provoque un sifflement et une brusque ébullition du liquide avoisinant. Il est même souvent nécessaire de refroidir le ballon sous un courant d'eau. En tout cas, il faut agiter fréquemment pour éviter l'accumulation de l'aldéhyde. Je n'ai pu confirmer que le chauffage ultérieur ou l'abandon prolongé du produit de la réaction ait une influence sur les rendements en alcools, bien que beaucoup d'auteurs l'aient affirmé. Aussitôt que l'aldéhyde a été introduit, j'opère la décomposition de la combinaison magnésienne de l'alcool en versant la solution éthérée sur de la glace. Pour dissoudre la magnésie, j'emploie une solution d'acide sulfurique à 10 %.

Les alcools que j'ai obtenus sont des liquides clairs, mobiles, à odeur forte, sans être désagréable, qui distillent à la pression ordinaire en subissant une forte décomposition. Les rendements varient entre 65 et 90 % de la théorie.

Les essais que j'ai faits pour obtenir les phényl ou naphtyluréthanes de mes alcools éthyléniques ont échoué. Les mêmes observations ont été faites par MM. Reif et Abelmann avec les alcools qu'ils obtinrent par action des combinaisons organomagnésiennes sur l'aldéhyde crotonique et sur l'aldéhyde tiglique. Ce phénomène est d'ailleurs explicable par l'action deshydratante de l'isocyanate de phényle ou de naphtyle sur ces alcools facilement deshydratables.

Méthyl-4 hexène-3 ol-5

$$CH_3—CH_2—CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}—CHOH—CH_3$$

Cet alcool a été préparé et décrit antérieurement par M. Grignard (1). Je l'ai repris pour compléter l'étude de ses dérivés.

---

(1) Thèse de doctorat, Lyon, 1901.

Une molécule d'iodure de méthyle (142 gr.) est mise en réaction, comme il a été dit plus haut, avec un atome de magnésium (24 gr.) et sur l'iodure de méthylmagnésium ainsi formé on fait tomber une molécule (98 gr.) de méthyl-éthylacroléine. Après décomposition du produit de la réaction par l'eau et l'acide sulfurique dilué, la solution éthérée est agitée plusieurs fois avec une solution de thiosulfate de soude pour la débarrasser de toute trace d'iode. Par distillation dans un vide de 30 ‰ j'obtiens trois fractions dont la première est formée partiellement de l'hydrocarbure provenant de la deshydratation de l'alcool cherché (environ 12 gr.). Elle passe entre 60 et 70°. La deuxième portion, la plus importante (84 gr. environ), fut recueillie entre 70 et 78° et la troisième (10 gr.) passa au-dessus de 115° et se compose vraisemblablement d'un polymère de méthylhexadiène, mais elle n'a pas été examinée de plus près.

Ether chlorhydrique

$$CH_3—CH_2—CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}—CHCl—CH_3$$

L'emploi du pentachlorure de phosphore n'est pas avantageux dans ce cas, étant donnée la sensibilité des alcools secondaires éthyléniques et leur tendance à la deshydratation ; aussi je prépare ce chlorure par la méthode de Norris (1). La technique de l'opération est très simple : dans un ballon à fond rond on place 20 gr. de l'alcool considéré, en l'occurence le méthylhexénol, et 100 gr. d'acide chlorhydrique, en solution aqueuse bouillant à point fixe ($E = 107$; $^D = 1.12$). L'acide prend aussitôt une teinte jaune tandis que l'alcool, formant une couche supérieure, se colore en rouge foncé, ce qui peut être considéré comme l'indice d'une réaction commençant déjà à froid. Le ballon est surmonté d'une petite colonne droite, d'environ 15 centimètres de hauteur, portant un thermomètre et reliée à un réfrigérant.

(1) *Amér. Chem. Journ.* [38], p. 638. 1907.

On chauffe progressivement à l'ébullition. Celle-ci commence au-dessous de 107° par suite de la présence de l'eau résultant de l'éthérification. Cette eau distille peu à peu en entraînant le chlorure et l'on s'arrête lorsque la température atteint 107°. La distillation doit toutefois être conduite très lentement afin que la réaction soit aussi complète que possible.

Dans le distillat deux couches se séparent : la couche supérieure, huileuse, est constituée par le chlorure, la couche inférieure est de l'eau chlorhydrique. On décante le chlorure ; on sépare également la couche supérieure restant dans le ballon à réaction et constituée par du chlorure, comme nous avons pu le vérifier. On mélange ces deux produits, rassemble à l'éther, lave au bicarbonate de soude et à l'eau, sèche sur $CaCl_2$ et chasse l'éther au bain-marie. Après deux distillations dans le vide, le chlorure passe entre 58° et 59° 22 $\frac{m}{m}$ en se décomposant légèrement. C'est un liquide clair, mobile, s'altérant rapidement. Les analyses de deux échantillons différents ont donné les résultats suivants :

Matière employée	I	0gr,2734	II	0gr,2290
Chlorure d'argent . . .		0gr,2263		0gr,1988

d'où en centièmes :

	Calculé pour $C_7H_{13}Cl$	Trouvé		
Cl	26,77	I	20,47	II 21,37

Ces nombres trop faibles proviennent de ce que ce chlorure perd facilement de l'acide chlorhydrique lors de la distillation.

Méthyl-4 heptène-3 ol-5

$$CH_3—CH_2—CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}—CHOH—CH_2—CH_3$$

J'obtiens cet alcool par action de la méthyléthylacroléine sur le bromure d'éthylmagnésium d'après le mode opératoire précédemment indiqué. Après traitement habituel, le mé-

thylhepténol cherché passe à 103 104° sous 75 m/m. Le rendement est de 90 % de la théorie. Nous avons observé une portion bouillant plus haut, assez importante, que nous n'avons pas réussi à caractériser. Cet alcool est un liquide incolore, mobile, à odeur assez forte. L'analyse nous a donné les nombres suivants :

Matière employée	0gr,1373
Acide carbonique	0gr,3762
Eau	0gr,1605

d'où en centièmes :

	Calculé pour $C_8H_{16}O$	Trouvé
C	75,00	74,12
H	12,50	12,98

Cet alcool possède les constantes plupiques suivantes :

$$d_4^{25} = 0{,}8545 \qquad n_D^{25} = 1{,}44436$$

d'où l'on tire, pour la valeur de la réfraction moléculaire :

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\ \frac{M}{d} = 39{,}861 \qquad \text{Calculé } R_m = 40{,}052$$

Le poids moléculaire de ce corps a été déterminé par la méthode cryoscopique à l'aide de sa solution benzénique :

Matière employée	0gr,8665
Poids du dissolvant . . .	30gr,1975
Abaissement observé . .	1°,08

	Calculé pour $C_8H_{16}O$	Trouvé
Poids moléculaire	128	133

J'ai caractérisé cet alcool chimiquement en en préparant son éther chlorhydrique et son acétate.

Ether acétique

$$CH_3—CH_2—CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}—\underset{\displaystyle O—CO—CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}—CH_2—CH_3$$

Pour la préparation de cet éther j'ai chauffé pendant sept heures, au bain-marie, 15 gr. d'alcool avec 18 gr. d'anhydride

acétique. L'addition d'un peu d'acétate de soude anhydre favorise l'éthérification. Après refroidissement, la masse est agitée avec de l'eau, lavée abondamment au $NaHCO_3$ et séchée sur sulfate de soude anhydre. Après plusieurs distillations, l'acétate, pur pour l'analyse, bout à 118° sous 80 %. C'est un liquide mobile, incolore, à odeur assez agréable. On isole une portion inférieure, environ 3 gr., qui est l'hydrocarbure provenant de la déshydratation partielle de l'alcool. Le rendement brut en acétate est d'environ 12 gr. L'analyse nous a donné :

Matière employée	0gr,1661
Acide carbonique	0gr,4278
Eau	0gr,1565

d'où en centièmes :

	Calculé pour $C_{10}H_{18}O_2$	Trouvé
C	70,59	70,23
H	10,06	10,46

Ether chlorhydrique

$$CH_3—CH_2—CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}—CHCl—CH_2—CH_3$$

Ce chlorure fut obtenu, comme son homologue inférieur, par distillation de l'alcool sur de l'acide chlorhydrique bouillant à point fixe. Il se présente comme un liquide mobile, peu stable, bouillant après deux rectifications, entre 75 et 78° sous 53 %. On obtient 15 gr. de chlorure à partir de 15 gr. d'alcool.

ANALYSE

Substance employée . . .	0gr,2035
Chlorure d'argent	0gr,1951

d'où, en centièmes :

	Calculé pour $C_8H_{15}Cl$	Trouvé
Cl	24,20	23,71

Il paraît donc être sensiblement plus stable que le précédent.

Méthyl-4 octène-3 ol-5

$$CH_3—CH_2—CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}—CHOH—CH_2—CH_2—CH_3$$

Cet alcool résulte de l'action de la méthyléthylacroléine sur le chlorure de propylmagnésium. Le magnésien de cet alcool est peu soluble dans l'éther et se dépose sous forme de poudre blanche au fond du ballon. Aussi, pour assurer le contact de l'aldéhyde et du magnésien, on doit agiter continuellement. Après avoir traité à la manière habituelle, l'alcool a été distillé dans le vide. J'ai retrouvé, comme produit de tête, de la méthyléthylacroléine inattaquée, puis l'alcool passe et bout après deux rectifications, entre 79 et 81° sous 10 m/m. Il se présente alors sous forme d'un liquide incolore, mobile, à odeur forte. Le rendement atteint 83 % de la théorie.

L'analyse nous a donné :

Matière employée . . .	0gr,1964
CO_2	0gr,5460
H_2O	0gr,2256

d'où, en centièmes :

	Calculé pour $C_9H_{18}O$	Trouvé
C	76,00	75,82
H	12,73	12,81

Pour la densité et la réfraction moléculaire, j'ai trouvé les nombres suivants :

$$d_4^{25} = 0{,}8468 \qquad n_D^{25} = 1{,}44456$$

d'où :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 44{,}60 \qquad \text{Calculé } R_m = 44{,}706$$

La détermination du poids moléculaire d'après la méthode de Raoult, m'a donné les résultats suivants :

Matière employée	0gr,4054
Poids du dissolvant . . .	14gr,7623
Abaissement observé . .	0°,94

d'où :

	Calculé pour $C_9H_{18}O$	Trouvé
Poids moléculaire	142	146,1

Ether acétique

$$CH_3—CH_2—CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}—\underset{\displaystyle O—CO—CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}—CH_2—CH_2—CH_3$$

Il fut d'abord préparé comme les précédents, par chauffage à 145° pendant 8 heures, au bain d'huile, de 15 gr. de méthylocténol avec 18 gr. d'anhydride acétique et 2 gr. d'acétate de soude. Après les manipulations habituelles, j'obtins à la distillation trois fractions bouillant à des températures différentes ; la première de ces portions a été caractérisée comme un mélange d'hydrocarbure et d'alcool inaltéré ; la seconde est constituée par un mélange de l'alcool avec son acétate, lequel constitue à peu près seul, la troisième fraction. Après rectification, l'acétate bout entre 85 et 87° sous 11 %. Le rendement en éther est d'environ 9 grammes. C'est un liquide très mobile, transparent, d'odeur assez agréable.

L'analyse me montra, par la trop forte teneur en carbone, que, dans ce cas, par ce procédé, l'éthérification était incomplète. J'ai appliqué alors, afin d'avoir une substance propre à soumettre à l'analyse, la méthode au chlorure d'acétyle et à la pyridine (1). La technique de la manipulation est la suivante : 10 gr. d'alcool furent introduits peu à peu, en agitant, dans la combinaison équimoléculaire préalablement formée de pyridine et de chlorure d'acétyle maintenue à 0°. Pour parachever la réaction, j'ai chauffé pendant une heure au bain-marie. Le produit est alors versé par petites portions

(1) *Ber.* p. 1.736, 1906.

dans de l'acide chlorhydrique dilué, on abandonne le tout pendant quelque temps, puis on lave au bicarbonate de soude et on sèche sur sulfate de soude anhydre. L'acétate fut alors recueilli entre 87 et 89° sous 14 m/m et donna à l'analyse les nombres suivants :

Substance employée . . .	0gr,2043
Acide carbonique	0gr,4931
Eau	0gr,1966

d'où, en centièmes :

	Calculé pour $C_{11}H_{20}O_2$	Trouvé
C	71,70	71,99
H	10,90	11,40

Ether chlorhydrique

$$CH_3-CH_2-CH=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}-CHCl-CH_2-CH_2-CH_3$$

Il a été préparé, comme ses homologues décrits précédemment, par la méthode de Norris. C'est un liquide incolore, mobile, d'odeur agréable, qui bout entre 59 et 62° sous 11 m/m.

L'analyse, dans ce cas encore, donne une teneur trop faible en chlore ce qui s'explique par ce que cet éther perd de l'acide chlorhydrique lors de la rectification. Le rendement en chlorure est de 20 gr. pour 25 gr. d'alcool employé.

ANALYSE

Substance employée . . .	0gr,2277
Chlorure d'argent	0gr,1787

d'où, en centièmes :

	Calculé pour $C_9H_{17}Cl$	Trouvé
Cl	22,09	19,40

Diméthyl-4-7 octène-3 ol-5

$$CH_3—CH_2—CH = \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}—CHOH—CH_2—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}—CH_3$$

Cet alcool résulte de l'action de la méthyléthylacroléine sur le bromure d'isobutylmagnésium. Après traitement habituel, on obtient à la distillation, dans les premières portions, 15 à 20 gr. d'aldéhyde. Cette proportion d'aldéhyde inattaquée n'a pu être réduite ni par chauffage du magnésien, ni par un abandon prolongé du produit de la réaction. A la troisième distillation, l'alcool passe entre 108 et 111°, sous 40 m/m, et laisse un léger résidu sirupeux. C'est un liquide mobile, incolore, à odeur forte, mais non désagréable. Rendement 67 %.

L'analyse me donna les nombres suivants :

Substance employée . . .	0gr,1873
CO_2	0gr,5256
H_2O	0gr,2181

soit, en centièmes :

	Calculé pour $C_{10}H_{20}O$	Trouvé
C	76,91	76,53
H	12,82	13,03

Il possède, en outre, les constantes physiques suivantes :

$$d_4^{25} = 0,8444 \qquad n_D^{25} = 1,44503$$

D'où l'on trouve pour la réfraction moléculaire :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 49,175 \qquad \text{Calculé } R_m = 49,258$$

CRYOSCOPIE

Substance employée . . .	0gr,3901
Poids du dissolvant . . .	14gr,4622
Abaissement observé . .	0°,86

d'où :

	Calculé pour $C_{10}H_{20}O$	Trouvé
Poids moléculaire	156	156,8

Ether acétique

$$CH_3—CH_2—CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} — \underset{\displaystyle O-CO—CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}} — CH_2 — \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}—CH_3$$

Il a été préparé comme les précédents au moyen de l'anhydride acétique et de l'acétate de soude. Après un chauffage de 12 heures à 145° l'acétate fut traité comme d'habitude et rectifié à 3 reprises dans le vide afin de le séparer de la majeure partie de l'alcool non entré en réaction. C'est un liquide incolore, mobile, à odeur piquante, bouillant entre 103 et 105° sous 20 %. Le rendement en acétate, à partir de 15 gr. d'alcool est seulement de 7 à 8 gr.

ANALYSE

Matière employée	0gr,2240
CO_2	0gr,6004
H_2O	0gr,2285

d'où, en centièmes :

	Calculé pour $C_{12}H_{22}O_2$	Trouvé
C	72,73	73,10
H	11,11	11,41

Ether chlorhydrique

$$CH_3—CH_2—CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}—CHCl—CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}—CH_3$$

Il fut obtenu comme les termes inférieurs par la méthode de Norris. Ce chlorure est incolore lorsqu'il est fraîchement préparé ; mais il perd facilement de l'acide chlorhydrique et se colore fortement. Il bout à 76-79° sous 13 %. Le rendement est de 12 gr., pour 20 gr. d'alcool mis en œuvre.

ANALYSE

Matière employée . . .	0gr,2202
Chlorure d'argent . . .	0gr,1554

d'où, en centièmes :

	Calculé pour $C_{10}H_{19}Cl$	Trouvé
Cl	20,31	17,45

Diméthyl-4-8 nonène-3 ol-5

$$CH_3—CH_2—CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}—CHOH—CH_2—CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}—CH_3$$

Il résulte de la combinaison du bromure d'isoamyl-magnésium avec la méthyléthylacroléine. A la distillation, on obtient tout d'abord un mélange de diisoamyle et de méthyléthylacroléine inaltérée. L'alcool bout, après deux rectifications, entre 110 et 112° sous 19 $^{m}/_{m}$, et se présente comme un liquide incolore, mobile, à odeur forte. Le rendement est de 80 % de la théorie. L'analyse a donné :

Substance employée . . .	0gr,1954
CO_2	0gr,5536
H_2O	0gr,2298

d'où, en centièmes :

	Calculé pour $C_{11}H_{22}O$	Trouvé
C	77,65	77,27
H	12,94	13,16

Pour les constantes physiques, j'ai trouvé les nombres suivants :

$$d_4^{25} = 0{,}8441 \qquad n_D^{25} = 1{,}44782$$

d'où :

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} = 53{,}896 \qquad \text{Calculé } R_m = 53{,}840$$

La détermination du poids moléculaire a donné :

Substance employée . . .	0gr,5655
Poids du dissolvant . . .	20gr,9463
Abaissement observé. . .	0°,79

d'où :

	Calculé pour $C_{11}H_{22}O$	Trouvé
Poids moléculaire	170	174,9

Ether acétique

$$CH_3—CH_2—CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}—\underset{\displaystyle O—COCH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}—CH_2—CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}—CH_3$$

Je prépare cet acétate comme les précédents. La durée de chauffe est de 10 heures. C'est un liquide incolore, à odeur assez agréable, qui, après trois rectifications, bout à 122-125°, sous 31 m/m.

ANALYSE

Substance employée . . .	0gr,2293
CO_2	0gr,6142
H_2O	0gr,2390

d'où, en centièmes :

	Calculé pour $C_{13}H_{24}O_2$	Trouvé
C	73,24	73,05
H	11,27	11,64

Ether chlorhydrique

$$CH_3—CH_2—CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}—\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle |}{CH}}—CH_2—CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}—CH_3$$

Il a été obtenu comme les chlorures déjà décrits. C'est un liquide incolore, extrêmement instable. Il bout en se décomposant partiellement à 93-95°. sous 18 m/m. Rendement 10 gr. de chlorure pour 20 gr. d'alcool.

Ce chlorure, donne également à l'analyse, des nombres trop faibles en chlore :

Substance employée . . .	0gr,1847
Chlorure d'argent	0gr,1190

soit, en centièmes :

	Calculé pour $C_{11}H_{21}Cl$	Trouvé
Cl	18,81	15,93

TROISIÈME PARTIE

Sur quelques hydrocarbures diéthyléniques

Les seules méthodes réellement pratiques, actuellement en usage, pour la préparation d'hydrocarbures diéthyléniques, sont celles qui prennent comme points de départ : 1° les alcools incomplets ; 2° leurs éthers halogénés. Il est dès lors concevable que peu d'hydrocarbures acycliques à deux doubles liaisons figurent dans la littérature chimique étant donné le nombre restreint d'alcools secondaires éthyléniques connus.

Comme j'étais en possession des matières premières nécessaires, je me suis proposé de les transformer en dioléfines correspondantes soit par élimination d'eau, soit par départ d'acide chlorhydrique. A cette fin, j'eus recours aux différents procédés que je vais rapidement exposer :

1° *Distillation des alcools à la pression normale.*

En réalité, tous les alcools que j'ai mentionnés se sont montrés instables à la distillation, à la pression atmosphérique. Ils éliminent partiellement de l'eau, mais l'hydrocarbure formé se polymérise et se résinifie en partie. Ces circonstances défavorables rendent, ici, cette méthode particulièrement désavantageuse.

2° *Chauffage de l'alcool avec de l'anhydride acétique ou du chlorure d'acétyle.*

M. Grignard (1) obtint de cette façon, à partir du phényl-diméthylcarbinol l'oléfine correspondante. M. Gry (2) deshydrata dans les mêmes conditions le méthyl-4 penténol-2-4 et le méthyl-4 hexénol 2-4.

Quoique j'ai constaté, dans quelques cas, lors de la préparation des acétates de mes alcools, la formation de l'hydrocarbure correspondant, la quantité de ce dernier était trop faible pour me permettre d'envisager l'emploi de l'anhydride acétique ou du chlorure d'acétyle comme deshydratants.

3° *Chauffage de l'alcool à 60° environ avec de l'acide formique.*

J'ai appliqué ce procédé au méthyl-4 hexénol-3-5 antérieurement décrit par M. Grignard. Mais le rendement en hydrocarbure était dérisoire, l'acide formique exerçant une action polymérisante intense sur la dioléfine formée.

4° *Chauffage à 180° au bain d'huile, avec du bisulfate de potasse finement pulvérisé.*

Cette méthode employée d'abord par Fournier (3), puis par Reif (4) et par Abelmann (5), pour la préparation de plusieurs séries de dioléfines, peut être considérée comme généralement applicable. Cependant elle possède l'inconvénient, en raison de l'action polymérisante du bisulfate de potasse, de donner de faibles rendements. Au début de mes recherches j'ai employé cette méthode mais je l'ai abandonnée au cours de mon travail pour me servir de celle à l'acide oxalique décrite ci-dessous.

5° *Chauffage de l'alcool à 140° avec de l'acide oxalique cristallisé.*

La transformation des alcools en hydrocarbures incomplets par l'acide oxalique fut faite maintes fois par M. Zelinski (6)

---

(1) Thèse de doctorat, Lyon ; 1901.
(2) *Bl.* p. 377 ; 1908.
(3) Thèse de doctorat, Paris ; 1898.
(4) Thèse de doctorat, Lyon ; 1907.
(5) Thèse de doctorat, Lyon ; 1910.
(6) *Ber.* p. 3.249, t. 34.

et j'ai pu, par ce procédé, élever les rendements en oléfines jusqu'à 65 %.

6° *Elimination de HCl par la pyridine ou la quinoléine.*

Une autre façon d'obtenir les hydrocarbures éthyléniques consiste à éliminer HCl aux éthers halogénés des alcools au moyen d'une base organique : quinoléine ou pyridine. J'ai préparé, par ce procédé, le premier terme de mes dioléfines.

Les alcools qui m'ont servi à préparer mes dioléfines peuvent être exprimés par la formule générale suivante :

$$CH_3-CH_2-CH=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}-CHOH-CH_2-R$$

il en résulte que la constitution des hydrocarbures est forcément la suivante :

$$CH_3-CH_2-CH=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}-CH=CH-R$$

Ces hydrocarbures possèdent donc ainsi deux doubles liaisons conjuguées.

Méthyl-4 hexadiène-3-5

$$CH_3-CH_2-CH=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}-CH=CH_2$$

La méthode à l'acide formique et celle à l'acide oxalique donnèrent seulement des produits bouillant haut, constitués vraisemblablement par des polymères de cette dioléfine. Ils étaient doués d'une odeur camphrée. Je n'ai pu préparer cet hydrocarbure avec des rendements avouables qu'en éliminant HCl à partir du chlorure du méthylhexénol. Pour la mise en œuvre de cette dernière méthode, j'ai pris un petit ballon contenant 50 gr. de quinoléine, surmonté : 1° d'une petite colonne munie d'un thermomètre et reliée à un réfrigérant ; 2° d'un tube à brome par lequel j'ai introduit peu à peu 10 gr. du chlorure, la quinoléine étant maintenue à 150-160°. On recueille l'hydrocarbure dans un récipient refroidi par de la glace.

Le produit ainsi obtenu fut agité plusieurs fois avec de l'acide chlorhydrique dilué pour éliminer la quinoléine entraînée, puis lavé au bicarbonate de soude et à l'eau, séché sur chlorure de calcium et enfin distillé à la pression ordinaire, d'abord sur du sodium, puis sur de la baryte anhydre. Point d'ébullition, après trois rectifications : 101-103°. Le rendement est d'environ 40 %. C'est un liquide très mobile, volatil, incolore, à odeur assez agréable. L'analyse donna des nombres trop faibles pour le carbone, ce qui s'explique aisément par la grande volatilité de ce carbure.

ANALYSE

Substance employée. . .	0gr,2095
CO_2	0gr,6652
H_2O	0gr,2441

d'où, en centièmes :

	Calculé pour C_7H_{12}	Trouvé
C	87,50	86,73
H	12,50	13,04

Les constantes physiques sont les suivantes :

$$d_4^{25} = 0,7407 \qquad n_D^{25} = 1,45247$$

d'où :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 35,00 \qquad \text{Calculé } R_m = 33,533$$

Méthyl-4 heptadiène-3-5

$$CH_3 - CH_2 - CH = \underset{\displaystyle CH_2}{\overset{\displaystyle |}{C}} - CH = CH - CH_3$$

Je l'ai préparé par chauffage au bain d'huile, à 140°, de 10 gr. de méthyl-4 heptène 3-ol 5 avec 40 gr. d'acide oxalique cristallisé. A cet effet, l'acide oxalique pulvérisé, bien mélangé à l'alcool, se trouve dans un petit ballon de 50cc dont le col extrêmement court porte un tube recourbé immédiatement à la sortie du bouchon. Ce tube plonge dans un

récipient refroidi par de la glace. L'hydrocarbure commence à distiller lentement quand la température du bain d'huile atteint 125°. Au bout de trois ou quatre heures la totalité de l'hydrocarbure a passé. Après lavage du distillat au bicarbonate de soude et à l'eau, séchage sur chlorure de calcium, cet hydrocarbure est distillé à la pression atmosphérique et passe entre 130 et 138°. Grâce à deux rectifications sur un peu de sodium, on obtient une substance pure pour l'analyse, bouillant à 131-132°. Le rendement atteint 66 % de la théorie. C'est un liquide incolore, mobile, à odeur forte.

ANALYSE

Substance employée. . .	0gr,2070
Acide carbonique	0gr,6612
Eau	0gr,2423

d'où, en centièmes :

	Calculé pour C_8H_{16}	Trouvé
C	87,27	87,12
H	12,73	13,10

Les constantes physiques sont les suivantes :

$$d_4^{25} = 0{,}7551 \qquad n_D^{25} = 1{,}46211$$

d'où :

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} = 40{,}016 \qquad \text{Calculé } R_m = 38{,}136$$

J'ai tenté de préparer le dibromhydrate de cet hydrocarbure, mais en raison de la grande instabilité du composé formé, je n'ai pu obtenir des résultats d'analyse satisfaisants.

Dibromométhylheptane

Je l'ai préparé en dissolvant le méthylheptadiène dans six fois la même quantité d'acide acétique saturé à 0° d'acide bromhydrique sec. Après avoir abandonné le tout pendant vingt-quatre heures, le dibromhydrate fut précipité par l'eau, décanté, repris par l'éther, lavé au bicarbonate de soude et

à l'eau et laissé pendant une journée sur un peu de chlorure de calcium dans le vide.

Le produit se présente alors sous forme d'un liquide sirupeux qui, par suite de son état impur, possède une coloration d'un noir bleuté ; il est doué d'une odeur particulière. Soumis à l'analyse, il montra la teneur suivante en brome :

Matière employée	0gr,3035
Bromure d'argent	0gr,3898

d'où, en centièmes :

	Calculé pour	Trouvé
Br	58,82	54,66

Méthyl-4 octadiène-3-5

$$CH_3—CH_2—CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}—CH = CH—CH_2—CH_3$$

A été obtenu d'une façon analogue au précédent avec un rendement de 56 %. La méthode à la quinoléine fournit un rendement de 50 %. Après traitement habituel et rectification sur sodium, il bout entre 148 et 151°. Liquide incolore, très mobile, à odeur forte, caractéristique.

ANALYSE

Matière employée	0gr,2081
Gaz carbonique	0gr,6626
Eau	0gr,2484

d'où, en centièmes :

	Calculé pour C_9H_{16}	Trouvé
C	87,10	86,84
H	12,90	13,35

Ses constantes physiques ont pour valeurs :

$$d_4^{25} = 0{,}7640 \qquad n_D^{25} = 1{,}46285$$

d'où :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 44{,}70 \qquad \text{Calculé } R_m = 42{,}690$$

Diméthyl 4-7 octadiène-3-5

$$CH_3-CH_2-CH=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-CH=CH-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3$$

Obtenu par chauffage de 10 gr. de diméthyl-4-7 octène-3 ol-5 avec 40 gr d'acide oxalique. Le rendement atteint 50 à 55 %. E = 164-166°. Ce carbure est un liquide incolore, mobile, à odeur forte.

L'analyse a donné :

Matière employée	0gr,2539
Gaz carbonique	0gr,8060
Eau	0gr.3002

d'où, en centièmes :

	Calculé pour $C_{10}H_{18}$	Trouvé
C	86,96	86,58
H	13,04	13,23

Il possède les constantes physiques suivantes :

$$d_4^{25} = 0,7754 \qquad n_D^{25} = 1,46136$$

d'où :

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d} = 44,87 \qquad \text{Calculé } R_m = 47,342$$

Dibromodiméthyloctane

Obtenu d'une façon analogue au précédent. Se présente, pour les mêmes raisons, comme un liquide sirupeux, noir foncé, à odeur caractéristique.

L'analyse a donné :

Substance employée . . .	0gr,2459
Bromure d'argent	0gr,2823

d'où, en centièmes :

	Calculé pour	Trouvé
Br	53,32	48,84

Diméthyl-4-8 nonadiène-3-5

$$CH_3—CH_2—CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}—CH = CH—CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}—CH_3$$

Je l'ai préparé avec un rendement de 60 % à partir du diméthyl-4-8 nonène-3 ol-5 au moyen de l'acide oxalique, d'après le mode opératoire déjà décrit. Par la méthode au bisulfate de potasse je n'ai pu atteindre qu'un rendement d'à peine 30 %. Après les manipulations habituelles on obtient cet hydrocarbure dès la première distillation dans un état de pureté tel qu'il peut être soumis immédiatement à l'analyse. C'est un liquide mobile, incolore, à odeur particulière. Il bout entre 185 et 189°.

ANALYSE

Substance employée . . .	0gr,1800
Gaz carbonique	0gr,5708
Eau	0gr,2195

d'où en centièmes :

	Calculé pour $C_{11}H_{20}$	Trouvé
C	86,84	86,47
H	13,16	13,55

Ses constantes physiques sont :

$$d_4^{25} = 0{,}7779 \qquad n_D^{25} = 1{,}46189$$

d'où :

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} = 53{,}707 \qquad \text{Calculé } R_m = 51{,}945$$

QUATRIÈME PARTIE

Préparation d'alcools secondaires saturés

Pour effectuer l'hydrogénation des alcools éthyléniques j'emploie le dispositif suivant : un vase de Mariotte de 5 litres de capacité environ et gradué de 100 en 100^{cc}, porte à sa tubulure inférieure un tuyau de plomb qui communique à un gazomètre plein d'hydrogène placé à une différence de niveau de 5 mètres environ. On peut alors, en faisant arriver de l'eau par la tubulure supérieure du flacon bitubulé, exercer sur le gaz une surpression d'une demi-atmosphère environ.

Pour procéder à une hydrogénation, 20 gr. d'alcool et 100 gr. d'éther sont introduits dans un vase à tubulure inférieure contenant 4 gr. environ de noir de platine. Le flacon est maintenu horizontalement sur une machine à agiter. La tubulure latérale porte un tube recourbé à angle droit, qui, au moyen d'un caoutchouc, est relié au gazomètre. On élimine l'air du flacon à réaction en laissant passer l'hydrogène à vive allure pendant deux ou trois minutes ; on ferme solidement le flacon par un bon bouchon de liège et au moyen de la machine à agiter, on communique un mouvement de va et vient assez rapide au flacon. Si, à ce moment, on a eu soin de repérer le niveau de l'eau dans le vase gradué, il est facile de se rendre compte à chaque instant du volume de gaz absorbé. Lorsque la quantité calculée

d'hydrogène a disparu, la réaction peut être considérée comme terminée ; on le vérifie d'ailleurs en s'assurant que le produit n'absorbe plus directement le brome. La durée de la réaction variait de trois à cinq heures en employant du noir de platine très actif, fraîchement préparé. Les rendements atteints étaient généralement de 80 % de la quantité d'alcool employé. Je préparais ordinairement le noir de platine d'après la méthode de Lœw (1) : une solution de chlorure de platine à 50 % est réduite par de la formaldéhyde à 40 % ; à ce mélange on ajoute en refroidissant et en agitant une quantité de soude, dissoute dans très peu d'eau, égale au poids de chlorure de platine mis en œuvre. Le liquide, d'un noir de jais, est abandonné pendant douze heures, puis filtré et lavé à l'eau jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus la réaction des chlorures. Le noir de platine est alors séché dans le vide sulfurique. J'ai obtenu également un noir de platine très actif en appliquant le procédé de Mac Dermotte (2), qui consiste à réduire une solution de chlorure de platine à 5 % par de l'aluminum.

Méthyl-4 hexanol-5

$$CH_3—CH_2—CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CHOH—CH_3$$

Cet alcool, obtenu à partir du méthyl-4 hexène-3 ol-5 est un liquide incolore, mobile, à odeur rappelant la menthe, bouillant à 79-81° sous 52 m/m. Le rendement est d'environ 82 % de la théorie.

L'analyse a donné :

Matière employée	0gr,2190
Gaz carbonique	0gr,5800
Eau	0gr,2732

d'où, en centièmes :

(1) *Ber.* **23**, p. 289.
(2) *Am. Chem. Soc.*, t. **32**, p. 366 ; 1910.

	Calculé pour $C_7H_{16}O$	Trouvé
C	72,40	72,23
H	13,80	13,96

J'ai trouvé, pour cet alcool, les constantes physiques suivantes :

$$d_4^{25} = 0{,}8220 \qquad n_D^{25} = 1{,}42066$$

d'où :

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} = 35{,}77 \qquad \text{Calculé } Rm = 35{,}844$$

Ether acétique

J'ai obtenu cet acétate de la même manière que ceux décrits dans la seconde partie de ce mémoire. Je chauffe 5 gr. de méthylhexanol avec de l'anhydride acétique (1 mol. 1/2) et un peu d'acétate de soude, au bain d'huile, à 140° pendant sept heures. Le produit est alors versé dans de l'eau et la couche supérieure décantée lorsque tout l'anhydride acétique est hydraté. L'éther est alors lavé au bicarbonate de soude, séché sur sulfate de soude et soumis à la distillation. Après deux rectifications, l'acétate passe entre 84 et 87° sous 45 $^m/_m$. C'est un liquide mobile, incolore, à odeur agréable. Le rendement atteint environ 75 %.

ANALYSE

Matière employée	0gr,1585
CO_2	0gr,3996
H_2O	0gr,1665

d'où, en centièmes :

	Calculé pour $C_9H_{18}O_2$	Trouvé
C	68,30	68,76
H	11,40	11,75

Chloro-5 méthyl-4 hexane

$$CH_3—CH_2—CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

J'ai tout d'abord essayé de préparer ce chlorure par la méthode de Norris. L'éthérification se produit, mais d'une manière fort incomplète. J'ai alors essayé de préparer le bromure de cet alcool en appliquant le même procédé. J'ai pu alors caractériser dans ce dernier cas la formation d'un hydrocarbure incomplet provenant de l'élimination d'acide bromhydrique aux dépens du bromure transitoirement formé.

Je me suis alors vu obligé, pour arriver au chlore cherché, d'utiliser le pentachlorure de phosphore. Pour cela, j'ai fait tomber 5 gr. d'alcool goutte à goutte et en refroidissant sur une molécule de pentachlorure de phosphore, puis j'ai chauffé pendant une heure au bain-marie pour achever la réaction. Le produit est alors versé dans un excès d'eau, abandonné jusqu'à ce que la masse huileuse, primitivement plus dense que l'eau, soit devenue surnageante. Après décantation, lavages répétés au bicarbonate de soude et à l'eau, le chlorure fut distillé et passa entre 53 et 58° sous 36 $\frac{m}{m}$. C'est un liquide incolore, à odeur éthérée agréable. Le rendement atteint environ 80 % de la théorie.

L'analyse a donné :

Matière employée	0gr,1890
Chlorure d'argent	0gr,2036

d'où, en centèmes :

	Calculé pour $C_7H_{19}Cl$	Trouvé
Cl	26,76	26,63

Méthyl-4 heptanol-5

$$CH_3—CH_2-CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CHOH-CH_2-CH_3$$

Obtenu par hydrogénation du méthyl-4 heptènol-3-5. Il passe à la distillation entre 98 et 99° sous 75 $\frac{m}{m}$, sous forme

d'un liquide incolore possédant une odeur assez agréable. Rendement 80 %.

ANALYSE

Matière employée	0gr,2154
Gaz carbonique	0gr,5821
Eau	0gr,2681

d'où, en centièmes :

	Calculé pour $C_8H_{18}O$	Trouvé
C	73,84	73,70
H	13,85	13,93

Ses constantes ont pour valeur :

$d_4^{25} = 0{,}8268$ $\qquad$ $n_D^{25} = 1{,}42606$

$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 40{,}29$ $\qquad$ Calculé $R_m = 40{,}447$

Ether acétique

$$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle O-CO-CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3$$

A été préparé comme les termes précédents. Liquide incolore, à odeur forte, bouillant à 103-104° sous 75 %.

L'analyse a donné :

Matière employée	0gr,2053
Gaz carbonique	0gr,5086
Eau	0gr,2121

d'où, en centièmes :

	Calculé pour $C_{10}H_{20}O_2$	Trouvé
C	67,33	67,57
H	10,94	11,48

Chloro-5 méthyl-4 heptane

$$H_3-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3$$

Préparé comme le terme précédemment décrit, au moyen du pentachlorure de phosphore. Il se présente sous forme d'un liquide incolore, à odeur agréable. Il bout à 83-86° sous 79 m/m.

L'analyse nous donna les nombres suivants :

Matière employée	0gr,2647
Chlorure d'argent	0gr,2589

d'où, en centièmes :

	Calculé pour $C_8H_{17}Cl$	Trouvé
Cl	23,88	23,63

Méthyl-4 octanol-5

$$CH_3-CH_2\ CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CHOH-CH_2-CH_2-CH_3$$

Obtenu par hydrogénation du méthyl octénol. Rendement : environ 80 %. Cet alcool est un liquide incolore, à odeur forte, mais non désagréable, bouillant à 74-76° sous 9 m/m.

ANALYSE

Substance employée . . .	0gr,1946
CO_2	0gr,5330
H_2O	0gr,2447

d'où, en centièmes :

	Calculé pour $C_9H_{20}O$	Trouvé
C	75,00	74,70
H	13,90	13,97

Il posséde, en outre, les constantes physiques suivantes :

$$d_4^{25} = 0{,}8156 \qquad n_D^{25} = 1{,}42616$$

d'où :

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d} = 45{,}25 \qquad \text{Calculé } R_m = 45{,}050$$

Ether acétique

Préparé à la manière habituelle. Liquide incolore possédant une odeur forte. Bout à 79-81° sous 9 m/m.

L'analyse a donné :

Substance employée. . .	0gr,2204
CO_2	0gr,5714
H_2O	0gr,2368

d'où, en centièmes :

	Calculé pour $C_{11}H_{22}O_2$	Trouvé
C	70,90	70,71
H	11,80	11,93

Ether chlorhydrique

Obtenu au moyen du pentachlorure de phosphore. Liquide incolore, mobile, à odeur douce. Il bout à 70-74° sous 25 m/m.

Analysé, il donne :

Substance employée . . .	0gr,2466
Chlorure d'argent. . . .	0gr,2164

d'où, en centièmes :

	Calculé pour $C_9H_{19}Cl$	Trouvé
Cl	21,83	21,71

Diméthyl-4-7 octanol-5

$$CH_3—CH_2—CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CHOH—CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_3$$

A été obtenu par hydrogènation du diméthyloctènol. C'est un liquide incolore, mobile, à odeur assez agréable, bouillant à 102-104° sous 34 m/m. Rendement : 75 %.

ANALYSE

Matière employée	0gr,3364
CO_2	0gr,7338
H_2O	0gr,2625

d'où, en centièmes :

	Calculé pour $C_{10}H_{22}O$	Trouvé
C	76,00	76,24
H	13,90	14.24

J'ai trouvé les constantes physiques suivantes :

$$d_4^{25} = 0{,}8125 \qquad n_D^{25} = 1{,}42596$$

d'où :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 49{,}82 \qquad \text{Calculé } R_m = 49{,}659$$

Ether acétique

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - \underset{\displaystyle O-CO-CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_3$$

Préparé en chauffant l'alcool avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de soude. Durée de chauffe : huit heures à 145°. Rendement ; environ 75 %. Liquide incolore, à odeur forte quoique non désagréable. Ebullition : 114-115° sous 38 %.

L'analyse fournit :

Substance employée. . .	0gr,1907
CO_2	0gr,5021
H_2O	0gr,1990

Soit, en centièmes :

	Calculé pour $C_{12}H_{24}O_2$	Trouvé
C	72,00	71,81
H	12,00	11,68

Chloro-5 diméthyl-4-7 octane

Obtenu comme ses homologues inférieurs. C'est un liquide incolore, possédant une odeur agréable, mais qui perd partiellement son acide chlorhydrique à la distillation. Après plusieurs rectifications j'ai obtenu cet éther propre à être

soumis à l'analyse. Il bouillait alors à 98-103° sous 45 m/m. Rendement : 50 %.

L'analyse a donné :

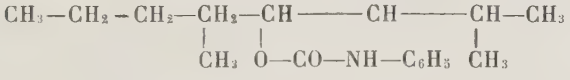
Substance employée. . .	0gr,2384
Chlorure d'argent	0gr,1958

soit, en centièmes :

	Calculé pour $C_{10}H_{21}Cl$	Trouvé
Cl	20,09	20,31

Afin de mieux caractériser encore cette série d'alcools saturés, j'ai essayé d'en préparer les phényluréthanes. A cet effet, j'ai mélangé chaque fois 2 grammes de l'alcool avec la quantité calculée d'isocyanate de phényle. Dans chaque cas j'ai pu constater une réaction par suite de l'échauffement du mélange et de la disparition progressive de l'odeur spéciale de l'isocyanate de phényle. Mais malgré de nombreux essais, je n'ai pu isoler que deux de ces phényluréthanes à l'état cristallisé, à savoir celle du terme que nous venons d'étudier en $C_{40}H_{22}O$ et celle du terme suivant que nous décrirons tout à l'heure.

Phényluréthane du diméthyl-4-7 octanol-5



Aiguilles arborescentes partant d'un centre de cristallisation. Fusibles à 39-40°.

Cette phényluréthane accusa, à l'analyse, la teneur suivante en azote :

Matière employée	0gr,1885
Nombre de cc. d'azote . .	9cc,00
Température	21°
Pression	752 m/m

d'où :

		Calculé pour $C_{17}H_{27}NO_2$	Trouvé
N	=	5,70	5,35

Le léger déficit en azote provient de l'extrême solubilité de cette phényluréthane dans tous les solvants organiques ce qui ne permet pas une purification rigoureuse du produit.

Diméthyl-4-8 nonanol 5

$$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH-CHOH-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

Cet alcool résulte de l'hydrogénation du diméthyl-nonénol ; rendement, 80 %. C'est un liquide incolore, mobile, doué d'une odeur particulière, non désagréable ; il bout à 98-99° sous 11 m/m.

Nous avons trouvé, à l'analyse :

Matière employée	0gr,2000
CO_2	0gr,5633
H_2O	0gr,2568

soit, en centièmes :

	Calculé pour $C_{11}H_{24}O$	Trouvé
C	76,70	76,82
H	13,90	14,27

Ses constantes physiques sont les suivantes :

$$d_4^{25} = 0{,}8126 \qquad n_D^{25} = 1{,}42956$$

d'où :

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d} = 54{,}63 \qquad \text{Calculé } R_m = 54{,}257$$

Ether acétique

$$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle O-CO-CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

Il a été préparé comme les termes précédents avec un rendement de 75 %. C'est un liquide incolore, à odeur particulière ; il bout à 106-108° sous 14 m/m.

ANALYSE

Matière employée	0gr,2931
CO_2	0gr,7845
H_2O	0gr,3215

d'où, en centièmes :

	Calculé pour $C_{13}H_{26}O_2$	Trouvé
C	72,90	73,00
H	12,15	12,19

Chloro-5 diméthyl-4-8 nonane

Obtenu par action du PCl_5 sur l'alcool avec un rendement de 55 %. Liquide incolore, doué d'une odeur agréable, bout à 90-94° sous 14 m/m.

Analysé, il donne :

Substance employée. . .	0gr,2630
Chlorure d'argent. . . .	0gr,1991

soit, en centièmes :

	Calculé pour $C_{11}H_{23}Cl$	Trouvé
Cl	18,62	18,72

Phényluréthane du Diméthyl-4-8 nonanol-5

$$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle O-CO-NH-C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

Se présente sous forme d'aigrettes cristallines fusibles à 43-44°.

CINQUIÈME PARTIE

Préparation d'hydrocarbures monoéthyléniques

Méthyl-4 hexène-4

$$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} = CH-CH_3$$

Dans le précédent chapitre, nous avons signalé la propriété que possèdent nos alcools saturés, de donner, lorsqu'on les distille sur de l'acide bromhydrique bouillant à point fixe, une forte proportion d'hydrocarbure à côté d'une faible quantité du bromure cherché. Ceci nous indiqua le chemin à suivre, pour obtenir dans des conditions assez favorables, les hydrocarbures monoéthyléniques correspondants à cette série d'alcools. A cet effet 10 grammes de méthylhexanol, par exemple, furent distillés sur de l'acide bromhydrique, suivant le dispositif indiqué pour la préparation de nos éthers chlorhydriques d'alcools éthyléniques, et le produit de la réaction, constitué par un mélange de méthylhexène et de bromure, après avoir été lavé au bicarbonate de soude et à l'eau puis séché sur la $CaCl_2$, fut introduit peu à peu dans de la pyridine préalablement chauffée à 140°, comme il a déjà été dit au cours du présent travail.

L'hydrocarbure distillé est alors lavé avec de l'acide chlorhydrique dilué, afin d'éliminer la pyridine entraînée,

agité ensuite avec du bicarbonate de soude et enfin séché sur $CaCl_2$. Après deux rectifications d'abord sur un peu de sodium, puis sur de la baryte anhydre, j'obtins le méthylhexène sous forme d'un liquide incolore, très mobile, très volatil, doué d'une odeur particulière. Il bout à 85-90°. Le rendement est d'environ 45 % de la théorie.

L'analyse me donna une teneur trop faible en carbone, ce qui s'explique par l'extrême volatilité de ce carbure.

ANALYSE

Matière employée	0gr,2151
Gaz carbonique	0gr,6785
Eau	0gr,2904

soit, en centièmes :

	Calculé pour C_7H_{14}	Trouvé
C	85,71	84,84
H	14,29	14,90

Ses constantes physiques ont pour valeurs :

$$d_4^{25} = 0{,}7301 \qquad n_D^{25} = 1{,}41319$$

d'où :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 33{,}49 \qquad \text{Calculé } R_m = 32{,}92$$

La constitution de cet hydrocarbure, comme celle de ses homologues supérieurs que nous allons décrire, peut être représentée par l'un des deux schémas que voici :

I $\quad CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CHBr=CHH-R$

II $\quad CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}=CHBr-CH_2-R$

Mais la règle de Sayzew, absolument générale, d'après laquelle l'élimination d'acide halogéné sur un éther halogéné se fait aux dépens de l'hydrogène du carbone voisin le plus substitué, assigne à mes hydrocarbures la formule II.

Méthyl-4 dibromo-4-5 hexane

$$CH_3—CH_2—CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}Br—CbrH—CH_3$$

J'ai préparé ce bromure en faisant tomber goutte à goutte la quantité calculée de brome dans un mélange refroidi à 0°, d'une partie de méthylhexène et de six parties de chloroforme.

Le dissolvant est éliminé d'abord par un courant de gaz carbonique, puis par un séjour prolongé du produit dans le vide en présence de chaux vive et de paraffine. Le dibromure reste alors sous forme d'un liquide mobile, rouge foncé, qui se décompose quand on essaie de le distiller, même dans le vide, et que j'ai dû analyser tel quel :

Substance employée . . .	0gr,1782
Bromure d'argent	0gr,2676

soit, en centièmes :

	Calculé pour $C_8H_{16}Br_2$	Trouvé
Br	62,02	62,43

Méthyl-4 heptène-4

$$CH_3\ \ CH_2—CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}} = CH—CH_2—CH_3$$

Obtenu de la même façon que le terme inférieur à partir du bromure du méthylheptanol. C'est un liquide incolore,

mobile, volatil, à odeur agréable. Il bout à 115-120°. Le rendement atteint 55 %.

ANALYSE

Substance employée. . .	0gr,2100
CO_2	0gr,6558
H_2O	0gr,2728

d'où, en centièmes :

	Calculé pour C_8H_{16}	Trouvé
C	85,71	85,17
H	14,29	14,54

Il a été caractérisé physiquement par les constantes suivantes :

$$d_4^{25} = 0{,}7411 \qquad n_D^{25} = 1{,}41712$$

d'où :

$$\frac{n^2-1}{d^2+2}\cdot\frac{M}{d} = 38{,}07 \qquad \text{Calculé } R_m = 38{,}53$$

Dibromure

$$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}Br-CHBr-CH_2-CH_3$$

C'est un liquide jaune, très mobile, à odeur pénétrante. L'analyse a donné :

Matière employée	0gr,1718
Bromure d'argent	0gr,2359

d'où, en centièmes :

	Calcule pour $C_8H_{16}Br_2$	Trouvé
Br	58,82	58,41

Méthyl-4 octène-4

$$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} = CH-CH_2-CH_2-CH_3$$

Préparé en éliminant HBr au bromure du méthyloctanol au moyen de la quinoléine chauffée à 170°. Liquide incolore, mobile, à odeur agréable, mais pénétrante, Bout après deux rectifications sur de la baryte anhydre à 133-138°. Rendement : 55 %.

L'analyse a fourni :

Matière employée	0gr,1680
CO_2	0gr,5254
H_2O	0gr,2199

soit, en centièmes :

	Calculé pour C_9H_{18}	Trouvé
C	85,71	85,29
H	14,29	14,65

Ses constantes physiques sont les suivantes :

$$d_4^{25} = 0{,}7388 \qquad n_D^{25} = 1{,}41781$$

d'où :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 42{,}96 \qquad \text{Calculé } R_m = 43{,}134$$

Dibromure

$$CH_3—CH_2—CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}Br—CHBr—CH_2—CH_2—CH_3$$

Liquide rougeâtre, mobile, à odeur pénétrante.

Soumis à l'analyse, il donne :

Matière employée	0gr,1510
Bromure d'argent	0gr,1986

d'où, en centièmes :

	Calculé pour $C_9H_{18}Br_2$	Trouvé
Br	55,94	55,97

Diméthyl-4-7 octène-4

$$CH_3—CH_2—CH_2—\underset{\underset{CH_3}{|}}{C} = CH—CH_2—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}—CH_3$$

Obtenu comme les précédents. Liquide incolore, mobile, doué d'une odeur agréable. Bout à 152-157°. Rendement : environ 50 %.

ANALYSE

Substance employée. . .	0gr,1940
CO_2	0gr,6082
H_2O	0gr,2518

soit, en centièmes :

	Calculé pour $C_{10}H_{20}$	Trouvé
C	85,71	85,50
H	14,29	14,52

Ses constantes physiques ont pour valeurs :

$$d_4^{25} = 0,7460 \qquad n_D^{25} = 1,41889$$

d'où :

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} = 47,37 \qquad \text{Calculé } R_m = 47,73$$

Dibromure

C'est un liquide, mobile, rouge foncé, qui donna à l'analyse les nombres suivants :

Matière employée	0gr,1990
Bromure d'argent	0gr,2481

d'où, en centièmes :

	Calculé pour $C_{10}H_{20}Br_2$	Trouvé
Br	53,33	53,04

Diméthyl-4-8 nonène-4

$$CH_3—CH_2—CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}} = CH—CH_2—CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}—CH_3$$

Préparé comme les précédents, mais à la fin de la réaction, on fait passer avec précaution un courant de gaz carbonique dans la quinoléine afin d'entraîner le carbure relativement peu volatil qui se trouve retenu.

Après traitement habituel, il se présente sous forme d'un liquide incolore, mobile, doué d'une odeur agréable, qui, après plusieurs rectifications, bout à 165-169°. Le rendement est de 52 % environ.

L'analyse a donné :

Matière employée	0gr,1731
Gaz carbonique	0gr,5409
Eau	0gr,2243

soit, en centièmes :

	Calculé pour $C_{11}H_{22}$	Trouvé
C	85,71	85,22
H	14,29	14,50

Ses constantes physiques sont :

$$d_4^{25} = 0{,}75301 \qquad n_D^{25} = 1{,}42776$$

d'où :

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} = 52{,}59 \qquad \text{Calculé } R_m = 52{,}340$$

Dibromure

C'est un liquide rouge foncé, à odeur pénétrante, qui s'altère lentement. L'analyse a donné :

Substance employée. . .	0gr,2024
Bromure d'argent	0gr,2446

d'où, en centièmes :

	Calculé pour $C_{11}H_{22}Br_2$	Trouvé
Br	50,96	51,43

SIXIÈME PARTIE

Au cours de mon travail, j'ai soumis aussi le bromure de phénylmagnésium ainsi que le bromure d'α-naphtylmagnésium à l'action de la méthyléthylacroléine en vue d'isoler les alcools aromatiques correspondants et d'en étudier les propriétés. Mais je me suis heurté à une difficulté quelque peu inattendue : ces alcools qui doivent posséder la structure suivante :

$$\overset{5}{CH_3}—\overset{4}{CH_2}—\overset{3}{CH} = \overset{2}{C}—\overset{1}{CHOH}—C_6H_5 \text{ (ou } \alpha—C_{10}H_7)$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad CH_3$$

dont l'hydroxyle, par conséquent, ne se trouve pas au voisinage d'un carbone possédant de l'hydrogène, perdent avec une extraordinaire facilité, sous l'action d'agents deshydratants et même par simple distillation, une molécule d'eau, pour donner un hydrocarbure diéthylénique. De sorte que je n'ai pu isoler les alcools à un état de pureté suffisant pour m'en permettre l'étude. Je les ai alors deshydratés à fond soit au moyen de l'anhydride phtalique, soit par chauffage de leur combinaison magnésienne à 150°, dans le vide, et j'ai étudié les hydrocarbures ainsi formés.

Comme cette deshydratation ne peut s'effectuer qu'après une transposition moléculaire, j'ai tenté d'établir la constitution des hydrocarbures en les soumettant à l'oxydation par l'ozone.

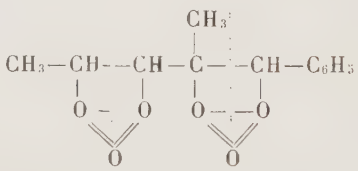
Si l'on fait abstraction de la possibilité de la création d'un nouveau noyau, il y a deux formules de constitution à envisager :

I $CH_3-CH_2-C=C=CH-Aryl.$ (avec CH_3 sur C)

II $CH_3-CH=CH-C=CH-Aryl.$ (avec CH_3 sur C)

La première formule résulte de la migration du groupe méthyle de la position 2 à la position 3, mais elle est peu vraisemblable étant donné que cet hydrocarbure ne précipite pas une solution de chlorure mercurique, propriété que lui conférerait la structure allènique supposée.

La formule II proviendrait de la migration du groupement oxhydryle de 1 en 3 et passage de la double liaison de 2 en 1. Si elle est exacte, j'aurais dû trouver par oxydation au moyen de l'ozone et par décomposition de l'ozonide formée, de la benzaldéhyde (ou de l'aldéhyde naphtoïque), du méthylglyoxal et de l'éthanal, ce qui est évident en considérant le schéma que voici :



Mais, malgré plusieurs essais, je n'ai pu isoler, dans les produits d'oxydation, que de la benzaldéhyde ou de la naphtaldéhyde que j'ai caractérisées par leurs hydrazones et leurs semi-carbazones, de sorte que, la formule II, quoique la plus vraisemblable n'est pas démontrée d'une façon indiscutable.

Phényl-1 Méthyl-2 Pentadiène-1-3

Après avoir constaté à l'analyse que l'alcool provenant de l'action de la méthyléthylacroléine sur le bromure de phénylmagnésium était souillé par une notable proportion

d'hydrocarbure correspondant et de diphényle, conformément aux remarques antérieurement faites dans la préparation du bromure de phénylmagnésium, j'ai tenté d'éliminer ces derniers par chauffage à 250° dans le vide, de la combinaison magnésienne de l'alcool. Mais lorsque le thermomètre du bain d'huile marqua 150°, une réaction violente se produisit, emplissant tout l'appareil d'abondantes vapeurs qui se condensèrent en majeure partie dans le vase récepteur et la température monta, malgré la suppression immédiate du chauffage, à plus de 180°. De plus le produit resté dans le ballon se boursouffla à un point tel qu'il en occupa tout l'espace. Le distillat fut alors rectifié, passa entre 228 et 231° sous 753 $^{m}/_{m}$, et donna à l'analyse les chiffres suivants qui montrent la présence de l'hydrocarbure de deshydratation :

Matière employée	0gr,2370
Gaz carbonique	0gr,7901
Eau	0gr,1972

d'où, en centièmes :

	Calculé pour $C_{12}H_{14}$	Trouvé
C	91,13	90,92
H	8,88	9,31

Ses constantes physiques sont les suivantes :

$$d_4^{25} = 0,8986 \qquad n_D^{25} = 1,52571$$

d'où :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 53,94$$

Calculé $R_m = 53,361$
(pour 5 doubles liaisons)

C'est un liquide jaunâtre, assez mobile, à odeur très forte, peu agréable.

J'ai essayé de mettre en évidence la présence de deux doubles liaisons dans sa molécule en le soumettant, en solution chloroformique, à l'action du brome ; mais lorsqu'il a absorbé 88 à 90 % de la quantité de brome nécessaire à saturer deux doubles liaisons, il commence à perdre de l'acide

bromhydrique. Cette expérience montre bien néanmoins que l'on est en présence d'une dioléfine.

Phényl-1 Méthyl-2 Pentane

$$CH_3—CH_2—CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_2—C_6H_5$$

J'ai obtenu ce carbure par hydrogénation du phénylméthylpentènol brut, d'après le procédé décrit dans la quatrième partie de ce mémoire. C'est un liquide incolore, mobile, à odeur assez agréable. Il passe entre 203 et 207°.

L'analyse a donné :

Substance employée. . .	0gr,1905
Gaz carbonique	0gr,6215
Eau	0gr,1925

d'où, en centièmes :

	Calculé pour $C_{12}H_{18}$	Trouvé
C	88,90	88,98
H	11,10	11,31

Il est caractérisé physiquement par les constantes suivantes :

$$d_4^{15} = 0{,}8584 \qquad n_D^{25} = 1{,}48273$$

soit :

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} = 53{,}87 \qquad \text{Calculé } R_m = 54{,}151$$

α-Naphtyl-1 Méthyl-2 Pentadiène-1-3

S'obtient dans les mêmes conditions que le précédent. Il peut aussi être préparé par distillations successives de l'alcool. C'est un liquide jaunâtre, peu mobile, doué d'une odeur forte particulière. Il bout à 178-181° sous 12 m/m. L'analyse

donne une teneur trop élevée en carbone, ce qui s'explique par la grande difficulté d'éliminer la naphtaline provenant du magnésien qui n'a pas réagi.

ANALYSE

Substance employée . . .	I 0,3549	II 0,2467
CO_2	1,1992	0,8400
H_2O	0,2507	0,1795

soit, en centièmes :

	Calculé pour $C_{16}H_{16}$	Trouvé	
C	92,30	I 92,14	II 92,86
H	7,70	7,90	7,99

Il possède les constantes physiques suivantes :

$$d_4^{25} = 0{,}9801 \qquad n_D^{25} = 1{,}56967$$

d'où :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 69{,}60$$

Calculé $R_m = 68{,}788$
(pour sept doubles liaisons)

CONCLUSIONS

En résumé :

I. — J'ai obtenu, par action de la méthyléthylacroléine sur les magnésiens de la série aliphatique, une série d'alcools secondaires éthyléniques tous prévus par la théorie, qui, dérivant d'une même chaîne, constituent des liquides présentant une gradation régulière dans les points d'ébullition ; de plus, la densité de ces alcools va en décroissant avec le poids moléculaire ; il en est de même pour les alcools saturés qui en dérivent, et la densité de ces derniers est plus faible que celle des alcools éthyléniques correspondants. Enfin, une gradation analogue se montre dans l'échelle des densités des hydrocarbures ; mais, dans ce cas, la densité est proportionnelle au poids moléculaire.

Nous avons remarqué, en outre, que nos hydrocarbures, nos alcools et nos acétates possèdent des odeurs particulières, spéciales à chacun de ces groupes. La gamme est la suivante : légèrement âpre pour les hydrocarbures, fraîche pour les alcools, fruitée pour les chlorures et quelques acétates.

Afin de bien montrer l'analogie existant entre les différents termes que j'ai préparés, je les ai nommés en mettant en évidence la similitude de positions des groupements fonctionnels ; il suffit, pour cela, de commencer le numérotage des carbones toujours du même côté. Mais pour faciliter la recherche dans les répertoires, j'ai jugé utile de mettre en regard les noms écrits conformément à la nomenclature de Genève.

Les alcools éthyléniques que j'ai préparés sont :

1° Le méthyl-4 hexène-3 ol-5 ou méthyl-4 hexène-3 ol-2.
2° Le méthyl-4 heptène-3 ol-5 ou méthyl-4 heptène-3 ol-5.
3° Le méthyl-4 octène-3 ol-5 ou méthyl 4 octène-3 ol-5.
4° Le diméthyl-4-7 octène-3 ol-5 ou diméthyl-2-5 octène-5 ol-4.
5° Le diméthyl-4-8 nonène-3 ol-5 ou diméthyl-2-6 nonène-6 ol-5.

J'ai préparé les éthers chlorhydriques et acétiques de ces alcools. Je n'ai pu réussir à en préparer les phényluréthanes. Cela tient à ce que ces alcools se deshydratent avec une très grande facilité.

II. — J'ai converti les alcools décrits en carbures diéthyléniques par différents procédés. Deux d'entre eux me paraissent particulièrement avantageux, à savoir : la méthode de deshydradation au moyen de l'acide oxalique cristallisé et le procédé consistant à convertir d'abord l'alcool en éther chlorhydrique et à déchlorhydrater ce dernier par la quinoléine.

Les hydrocarbures que j'ai fait connaître ainsi sont :

1° Le méthyl-4 hexadiène-3 5 ou méthyl-3 hexadiène-1-3.
2° Le méthyl-4 heptadiène-3-5 ou méthyl-4 heptadiène-3-5.
3° Le méthyl-4 octadiène-3-5 ou méthyl-4 octadiène-3-5.
4° Le diméthyl-4-7 octadiène-3-5 ou diméthyl-2-5 octadiène-3-5.
5° Le diméthyl-4-8 nonadiène-3-5 ou diméthyl-2-6 nonadiène-4-6.

III. — J'ai hydrogéné, au moyen du noir de platine, les alcools éthyléniques nommés ci-dessus, et je suis arrivé ainsi aux alcools saturés que voici :

1° Méthyl-4 hexanol-5 ou méthyl-3 hexanol-2.
2° Méthyl-4 heptanol-5 ou méthyl-4 heptanol-5.
3° Méthyl-4 octanol-4 ou méthyl-4 octanol-5.
4° Diméthyl 4-7 octanol-5 ou diméthyl-2-5 octanol-4.
5° Diméthyl-4-8 nonanol-5 ou diméthyl-2-6 nonanol-5.

Je les ai caractérisés par leurs éthers acétiques et chlorhydriques. Ces derniers sont beaucoup plus stables que les éthers chlorhydriques des alcools éthyléniques correspondants.

J'ai, en outre, réussi à isoler à l'état cristallin deux phényluréthanes, à savoir : celle du diméthyl-4-7 octanol-5 et celle du diméthyl-4-8 nonanol-5.

Les autres phényluréthanes se forment également, mais fondent vraisemblablement bas et sont tellement solubles dans tous les solvants qu'il est impossible de les saisir.

IV. — Par hydrogénation de ces alcools saturés, j'ai obtenu les hydrocarbures monoéthyléniques suivants :

1° Méthyl-4 hexène-4 ou méthyl-3 hexène-2.
2° Méthyl-4 heptène-4 ou méthyl-4 heptène-4.
3° Méthyl-4 octène-4 ou méthyl-4 octène-4.
4° Diméthyl-4-7 octène-4 ou diméthyl-2-5 octène-4.
5° Diméthyl-4-8 nonène-4 ou diméthyl-2-6 nonène-5.

qui ont été caractérisés par leurs dibromures.

Enfin, j'ai fait réagir le bromure de phénylmagnésium et le bromure d'α-naphtylmagnésium sur la méthyléthylacroléine en vue d'obtenir les alcools correspondants. Mais je me suis trouvé en présence d'un phénomène très curieux : la deshydradation absolument imprévue de ces alcools dans des conditions particulières ; de sorte que je n'ai pu étudier que les produits de deshydradation qui se sont montrés être des hydrocarbures diéthyléniques.

J'ai ainsi isolé :

1° Le phényl-1 méthyl-2 pentadiène-1-3.
2° Le phényl-1 méthyl-2 pentane, par hydrogénation du précédent.
3° L'α-naphtyl-1 méthyl-2 pentadiène-1-3.

Vu et approuvé :
Nancy, le 10 juillet 1911.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
G. FLOQUET.

Vu et permis d'imprimer :
Nancy, le 10 juillet 1911,
Le Recteur de l'Académie de Nancy,
Ch. ADAM,
CORRESPONDANT DE L'INSTITUT.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Les Hydrosulfites

Vu et approuvé :
Nancy, le 10 juillet 1911,
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
G. FLOQUET.

Vu et permis d'imprimer :
Nancy, le 11 juillet 1911,
Le Recteur de l'Académie de Nancy,
CH. ADAM,
CORRESPONDANT DE L'INSTITUT.

Nancy, Imp. P. Pierron, rue du Four, 1.

ERRATA

Page 28. — Au sixième renvoi, ajouter : 1901.

Page 33. — Intervertir les Réfractions moléculaires, soit : 47,342 44,87.

Page 33. — Lire au bas de la page : Calculé pour $C_{10}H_{20}Br_2$.

Page 36. — Au premier renvoi, ajouter : 1890.